Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004693

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-127847

Filing date: 23 April 2004 (23.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP2004-127847

出願年月日

Date of Application: 2004年 4月23日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-127847

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application,

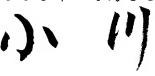
to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人 松下電器産業株式会社

Applicant(s):

2005年 4月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 2205050147 【提出日】 平成16年 4月23日 特許庁長官殿 【あて先】 【国際特許分類】 H01M 6/06H01M 4/42【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 島村 治成 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 高村 候志 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 小柴 信晴 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100097445 【弁理士】 【氏名又は名称】 岩橋 文雄 【選任した代理人】 【識別番号】 100103355 【弁理士】 【氏名又は名称】 坂 口 智康 【選任した代理人】 【識別番号】 100109667 【弁理士】 【氏名又は名称】 内藤 浩樹 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 0 1 1 3 0 5 【納付金額】 16,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】

9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

亜鉛または亜鉛合金の粉末を活物質とする合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備え、前記活物質粉末の比表面積が $0.01\sim10$ m $^2/g$ の粉末であるとともに、前記活物質に対する電解液量の重量比率が $0.1\sim2$ の範囲であるアルカリ電池。

【請求項2】

負極合剤は、水酸化リチウムを $0.15wt\% \sim 0.9wt\%$ の割合で含有している請求項 1 記載のアルカリ電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ電池

【技術分野】

[0001]

本発明は、アルカリ電池の負極活物質として用いる亜鉛または亜鉛合金粉末に関し、とくにそのガス発生防止とハイレート放電特性の向上に関するものである。

【背景技術】

[0002]

従来から負極活物質に亜鉛または亜鉛合金粉末を用いたアルカリ電池では、前記活物質 粉末がアルカリ電解液中で腐食し水素ガスが発生するという問題があった。そして、この ガスが電池内部に蓄積して電池内圧が上昇し電解液が漏液するということがあった。

[0003]

この問題を解決するために、種々の技術が検討されているが、特開平8-78017号公報には、亜鉛合金粉末の比表面積を $0.013\sim0.03$ m 2 /gとして、活物質粉末表面と電解液との反応性を低下させてガス発生量を低減することが開示されている。

【特許文献1】特開平8-78017号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 4\]$

しかしながら、亜鉛または亜鉛合金の活物質粉末の比表面積を小さくすると活物質粒子の単位表面積当たりの電解液量が減少し、電池の高率放電特性が低下するという問題があった。活物質粉末の単位表面積あたりの電解液量が不足することで、放電時に生成される $Zn(OH)_4^{2-}$ の濃度が活物質粒子表面で急激に上昇してこれらのイオンが抵抗の増加となって放電、とくにハイレート放電特性が著しく低下する。また、単位表面積あたりの電解液量を多くしようとすると、限られた電池ケース内ではその分活物質粉末量が減り容量が低下したり、活物質粒子と電解液との反応性が高くなりすぎて水素ガス発生量が急激に増加していた。

[0005]

本発明はこのような課題を解決するために、亜鉛または亜鉛合金粒子の単位表面積あたりの電解液量と、前記粒子の比表面積とのバランスを最適化し、電池のハイレート放電特性とガス発生抑制によって電池の耐漏液特性を向上させるものである。

【課題を解決するための手段】

 $[0\ 0\ 0\ 6\]$

上記の課題を解決するために、本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲であり、かつ前記活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1\sim2$ であることを特徴とするものである。

 $[0\ 0\ 0\ 7]$

好ましくは負極合剤は水酸化リチウムを $0.15\sim0.9$ w t %の割合で含むことが好ましい。

【発明の効果】

[0008]

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲であり、かつ活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1\sim2$ であることを特徴とするものであるので、活物質粉末と電解液との関係を最適にできて、電池の耐漏液性と高率放電特性の両特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0009]

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電

解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲であり、かつ前記活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1\sim2$ であることを特徴とするものである。

$[0 \ 0 \ 1 \ 0]$

好ましくは負極合剤は水酸化リチウムを $0.15\sim0.9$ w t %の割合で含むことが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

この構成により、活物質粉末の単位表面積あたりの電解液量を適切にすることができ、活物質粉末の周囲にあるZn(OH) $_4$ 2 が拡散されてZn(OH) $_2$ やZnOが前記活物質粉末表面上に析出することを防止して電池の放電特性、とくにハイレート放電特性を向上させることができる。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

活物質粉末の重量に対する電解液の重量の比率を 0.1より小さくすると前記粉末の周囲の Zn(OH) 4²-の濃度が急激に上昇し電池の高率放電特性が低下する。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

また、この比率を2より大きくすると負極合剤中で電解液の占める割合が大きくなりすぎその結果負極合剤中の活物質粉末の量が減り電池容量の低下させてしまう。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

一方、前記活物質粉末の比表面積を $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さくすると活物質粒子自体の大きさが大きくなってしまい、活物質と電解液との反応性が低下して容量が低下する。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

逆にこの比表面積が10m²/gより大きくなると活物質と電解液との反応性が高くなりすぎて活物質粉末の腐食が進みガス発生量が増加する。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

さらに、負極合剤が水酸化リチウムを $0.15wt\%\sim0.9wt\%$ の割合で含有することにより、亜鉛または亜鉛合金粉末の腐食が抑制されて水素ガス発生を防止することができる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

また、亜鉛合金の組成としては、水素過電圧の大きなAl, Bi, In, Ca を少なくともlつを亜鉛に含有させた合金にすることで、ガス発生の抑制に効果がある。またその他にSn, Pb も効果的である。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

本アルカリ電池とは、空気電池とアルカリ乾電池を指す。

【実施例】

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

空気亜鉛電池の構成について、図1を用いて説明する。図1は空気亜鉛電池の部分断面図であり、1は負極ケース、2は亜鉛からなる負極、3はリング状の絶縁ガスケット、4は正、負極間のショート防止用のセバレータ、5は空気極であり、6は空気極5への酸素供給と電解液の電池外部への漏液を防止するための撥水膜、7は空気を均一に拡散させるための空気拡散紙、8は正極ケースで、その底面には空気拡散紙7を収納するための空気拡散室9を有する。10は正極ケース8底面に設けられた空気孔、11はシール紙で未使用時に空気孔10を封じて空気の侵入を遮断し、自己放電による電池の劣化を防止するためのものである。空気極5は、金属酸化物、黒鉛、活性炭およびフッ素系結着剤を主成分とする触媒12をネット状の集電体13に圧着することにより構成される。

[0020]

円筒形アルカリ乾電池の構成について、一部を断面にした正面図の図2を用いて説明する。図2において、電池ケース101の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤102、セバレータ104およびゲル状負極103が収容されている。電池ケース101としては、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースなどを用いることができる。電池ケース101の内面には、複数個の正極合剤102が密着した状態で収容されてい

る。正極合剤102のさらに内側にはセバレータ104が配され、さらにその内側にゲル 状負極103が充填されている。正極合剤102はつぎのようにして作製した。まず、二 酸化マンガンと黒鉛と電解液とを、90:6:1の重量割合で混合し、得られた混合物を 充分に撹拌した後にフレーク状に圧縮成形した。ついで、フレーク状の正極合剤を粉砕し て顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10~100メッシュ の顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤102を得た。4個の正極合剤 102を電池ケース101内に挿入し、加圧治具によって正極合剤102を再成形して電 池ケース101の内壁に密着させた。上記のようにして電池ケース101内に配置された 正極合剤102の中央に有底円筒形のセバレータ104を配置し、セバレータ104内へ 所定量のアルカリ電解液を注入した。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛 合金粉末とを含むゲル状負極103をセバレータ104内へ充填した。ゲル状負極103 には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1重量部、水酸化カリウム水溶液33重 量部、ならびに66重量部の亜鉛合金粉末を含むものを用いた。また、セパレータ104 は、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比率7:10で混抄した不織布(厚 さ $2 2 0 \mu m$)を用いた。なお、用いたセパレータの密度は $0 . 3 0 g / c m^3$ 、前記セ バレータを構成する繊維の繊度は0.3デニールであった。なお、繊維の比率はこれに限 られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。続いて、負極集電子106を ゲル状負極103の中央に差し込んだ。なお、負極集電子106には、ガスケット105 および負極端子を兼ねる底板107を一体化させた。そして、電池ケース101の開口端 部を、ガスケット105の端部を介して、底板107の周縁部にかしめつけ、電池ケース 101の開口部を封口した。最後に、外装ラベル108で電池ケース101の外表面を被 覆して、アルカリ乾電池を得た。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

尚、電解液としては、KOHを水に溶解したアルカリ電解液を用いる。アルカリ電解液のKOH濃度は、 $30wt\%\sim45wt\%$ である。電解液中には、亜鉛の自己放電を抑制するためにZnOを溶解させてもよく、その溶解量は各アルカリ濃度に対し、飽和するまでの範囲すべてを含む。また、電解液には、水素ガス発生抑制のために、有機防食剤を溶解させても良い。有機防食剤は、水素発生を抑制するものであれば何でもよく、例えば、フルオロアルキルポリオキシエチレン(商品名:サーフロン井S-161)等が挙げられる。また、電解液がゲル化状態であっても良い。ゲル化剤は、アルカリ電解液とゲル化するものであれば、何でもよく、ポリアクリル酸ナトリウム以外に、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、キトサンゲル、またはそれらをベースに重合反応、架橋度、分子量を変化させたもの等が挙げられる。

[0022]

〈比表面積の測定について〉

比表面積の測定は、窒素吸着方法を利用し、マイクロメリテックス社製ASAP201 0装置を用いて、測定した。以下条件を示す。

[0023]

予備乾燥(脱気条件):真空中 120℃ 5時間

吸着ガス : N₂(窒素)

〈亜鉛または亜鉛合金の粉末の作製について〉

亜鉛または亜鉛合金粉末は、アトマイズ法を用いて合成したものを、分級して得られる。亜鉛合金は、ガス発生の観点から、Zn以外の元素として、A1, Bi, In, Caのうち少なくとも1つを $50\sim1000$ pp m含有したものである。その他の添加元素として、SnやPb も効果的であり、SnやPb それぞれが少なくとも $50\sim1000$ pp m含有したものも亜鉛合金に含まれる。

[0024]

く電池試験〉

各電池を、20°C,相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、各電流密度で放電し、

放電容量 C 2 (mAh) を求めた。また、各電池の Z n 重量から、理論容量 C 1 (mAh) を計算した。放電容量 C 1 1 に対する理論容量 C 2 の比率 P 2 の比率 2 の比率 2 に基づき算出して、各電池の高率放電特性を評価した。2 の値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い電池である。結果を表 2 ~表 3 に示す。

【0025】 【数1】

 $P (\%) = (C 2/C 1) \times 100$

[0026]

【表 1】

| 材料 | 亜鉛への 添加異種金属 | 亜鉛粉末の 比表面積 (m2/g) |
|-----|------------------|-------------------------|
| A1 | なし | 0.005 |
| A2 | なし | 0.01 |
| А3 | なし | 0.1 |
| A4 | なし | 1 |
| A5 | なし | 5 |
| A6 | なし | 10 |
| Α7 | なし | 20 |
| A8 | AI添加 | 0.005 |
| A9 | AI添加 | 0.01 |
| A10 | Bi添加 | 0.1 |
| A11 | In添加 | 1 |
| A12 | Ca添加 | 2 |
| A13 | AI, Bi添加 | 5 |
| A14 | Al, In添加 | 6 |
| A15 | Bi, In添加 | 8 |
| A16 | Bi, Ca添加 | 9 |
| A17 | Al, Bi, In添加_ | 10 |
| A18 | Ca, Bi, In添加 | 10 |
| A19 | Al, Bi, In, Ca添加 | 10 |
| A20 | Al, Bi, In, Ca添加 | 15 |

[0027]

【表 2】

| 村料 | 電解液/(亜鉛または亜鉛合金) の重量比 | 空気電池における 放電電流160mA時のP (%) | 空気電池における放電電流 3mA時の電池容量(mAh) | アルかり乾電池における 放電電流1A時のP(%) | 7Aかり乾電池における放電 電流50mA時の電池容量 (mAh) 1829 | |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|--|
| A1_ | 0.03 | 2 | 665 | 2 | | |
| A2 | 0.04 | 5 | 760 | 6 | 2090 | |
| A3 | 0.05 | 8 | 755 | 9 | 2076 | |
| A4 | 0.06 | 10 | 799 | 11 | 2197 | |
| A5 | 0.07 | 11 | 820 | 12 | 2255 | |
| A6 | 0.08 | 12 | 825 | 13 | 2269 | |
| A7 | 0.09 | 14 | 410 | 15 | 1128 | |
| A8 | 0.05 | 2 | 562 | 2 | 1546 | |
| A9 | 0.02 | 2 | 762 | 2 | 2096 | |
| A10 | 0.02 | 3 | 756 | 3 | 2079 | |
| A11 | 0.03 | 3 | 765 | 3 | 2104 | |
| A12 | 0.03 | 4 | 760 | 4 | 2090 | |
| A13 | 0.04 | 8 | 778 | 9 | 2140 | |
| A14 | 0.04 | 11 | 802 | 12 | 2206 | |
| A15 | 0.05 | 12 | 815 | 13 | 2241 | |
| A16 | 0.05 | 13 | 820 | 14 | 2255 | |
| A17 | 0.06 | 15 | 830 | 16 | 2283 | |
| A18 | 0.07 | 15 | 835 | 17 | 2296 | |
| A19 | 0.08 | 17 | 840 | 19 | 2310 | |
| A20 | 0.09 | 17 | 410 | 19 | 1128 | |
| A1 | 0.1 | 23 | 855 | 25 | 2351 | |
| A2 | 0.1 | 65 | 860 | 70 | 2365 | |
| A3 | 0.2 | 70 | 930 | 76 | 2558 | |
| A4 | 0.7 | 70 | 925 | 76 | 2544 | |
| A5 | 1,2 | 71 | 820 | 77 | 2255 | |
| A6 | 2 | 71 | 815 | 77 | 2241 | |
| A7 | 2 | 72 | 411 | 78 | 1130 | |
| A8 | 0.1 | 25 | 820 | 27 | 2255 | |
| A9 | 0.1 | 63 | 845 | 68 | 2324 | |
| A10 | 0.2 | 70 | 935 | 76 | 2571 | |
| A11 | 0.3 | 70 | 930 | 76 | 2558 | |
| A12 | 0,5 | 71 | 925 | 77 | 2544 | |
| A13 | 0.7 | 71 | 920 | 77 | 2530 | |
| A14 | 0.9 | 71 | 850 | 77 | 2338 | |
| A15 | 1 | 71 | 720 | 77 | 1980 | |
| A16 | 1,2 | 71 | 700 | 77 | 1925 | |
| A17 | 1,5 | 72 | 650 | 78 | 1788 | |
| A18 | 1,8 | 73 | 580 | 79 | 1595 | |
| A19 | 2 | 73 | 550 | 79 | 1513 | |
| A20 | 2 | 73 | 399 | 79 | 1097 | |
| | 2.1 | 23 | 266 | 24 | 732 | |
| A1 | 2.2 | 75 | 344 | 79 | 946 | |
| A2 A3 | 2.25 | 80 | 320 | 84 | 880 | |
| A3 A4 | 2.3 | 81 | 342 | 85 | 941 | |
| | 2.35 | 82 | 302 | 86 | 831 | |
| <u>A5</u> A6 | 2.35 | 82 | 288 | 86 | 792 | |
| | 2.5 | 83 | 164 | 87 | 451 | |
| A7 | | | 225 | 30 | 618 | |
| <u>A8</u> _ | 2,55 | 29 | 385 | 89 | 1058 | |
| A9 | 2.6 | 84 | 332 | 90 | 913 | |
| <u> </u> | 2.9 | 86 | 321 | 93 | 883 | |
| <u> </u> | 2.1 | 89 | | 95 | 866 | |
| A12 | 2.2 | 90 | 315 | 95 | 839 | |
| A13 | 2.25 | 90 | 305 | | 811 | |
| A14 | 2.3 | 91 | 295 | 96 | | |
| A15 | 2.35 | 91 | 270 | 96 | 743 | |
| A16 | 2.4 | 92 | 230 | 97 | 633 | |
| A17 | 2.5 | 92 | 215 | 97 | 591 | |
| A18 | 2.55 | 93 | 210 | 98 | 578 | |
| A19 | 2.6 | 93 | 205 | 98 | 564 | |
| A20 | 2.9 | 93 | 164 | 98 | 451 | |

[0028]

| 材料 | 電解液/(亜鉛または亜鉛合 金) の重量比 | 水酸化リテウム 含有量(wt%) | 空気電池における 放電電流160mA時のP (%) | 空気電池における放電電 洗3mA時の電池容量 (mAh) | 7ルが乾電池における 放電電流(A時のP(%) | アルかり乾電池における放電 電流50mA時の電池容量 (mAh) |
|-----|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--|
| A3 | 0.31 | 0.1 | 70 | 920 | 74 | 2576 |
| A3 | 0.31 | 0.15 | 85 | 921 | 89 | 2579 |
| A3 | 0.31 | 0.2 | 87 | 923 | 91 | 2584 |
| A3 | 0.31 | 0.4 | 88 | 925 | 92 | 2590 |
| A3 | 0.31 | 0.6 | 89 | 922 | 93 | 2582 |
| A3 | 0.31 | 0.7 | 90 | 920 | 95 | 2576 |
| A3 | 0.31 | 0.9 | 91 | 919 | 96 | 2573 |
| A3 | 0.31 | 1 | 91 | 780 | 96 | 2184 |
| A17 | 0.34 | 0.1 | 72 | 900 | 76 | 2520 |
| A17 | 0.34 | 0.15 | 87 | 902 | 91 | 2526 |
| A17 | 0.34 | 0.2 | 90 | 905 | 95 | 2534 |
| A17 | 0.34 | 0.4 | 91 | 906 | 96 | 2537 |
| A17 | 0.34 | 0.6 | 92 | 910 | 97 | 2548 |
| A17 | 0.34 | 0.7 | 93 | 905 | 98 | 2534 |
| A17 | 0.34 | 0.9 | 93 | 908 | 98 | 2542 |
| A17 | 0.34 | 1 | 94 | 690 | 99 | 1932 |

[0029]

≪実施例1≫

表2に負極材料に、表1に示した比表面積の異なる亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を用いて作製した空気電池およびアルカリ乾電池の、放電レート特性として放電電流 $160\,\mathrm{mA}$ および $1\,\mathrm{A}$ 時におけるP(%)と、放電容量として放電電流 $3\,\mathrm{mA}$ および $50\,\mathrm{mA}$ 時における電池容量($m\,\mathrm{A}$ h)を測定した結果を示した。材料 $A\,\mathrm{1}$, $A\,\mathrm{8}$ を用いた場合、空気電池における放電電流 $1\,60\,\mathrm{mA}$ 時のP 値が30%以下と低く、アルカリ乾電池における放電電流 $1\,\mathrm{A}$ 時のP 値が放電容量が30%以下と低い。よって、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ より小さい場合は、ハイレート放電電流におけるP 値が低下することがわかる。また、材料 $A\,\mathrm{7}$, $A\,\mathrm{2}\,0$ を用いた場合、空気電池における放電電流 $3\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}$ 時の電池容量は $4\,0\,0\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}\,\mathrm{h}$ 程度と低く、アルカリ乾電池における放電電流 $5\,0\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}$ 時の電池容量は $1\,1\,0\,0\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}\,\mathrm{h}$ 程度と低い。よって、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $1\,0\,\mathrm{m}\,\mathrm{A}$ で、大きい場合は、低電流放電でも放電容量が低下することがわかる。

[0030]

以上から、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さい場合および比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい場合は、放電特性が悪化することがわかる。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

さらに、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲にあっても、 亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が0.1より小さい場合は、空気電池における放電電流 $160\,\mathrm{m}$ A時のP(%) 値が20%以下と小さく、アルカリ乾電池における放電電流1 A時のP(%) 値も20%以下と小さくなっている。また、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲にあっても、亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が2より大きい場合は、空気電池における放電電流 $3\,\mathrm{m}$ A時の放電容量が $400\,\mathrm{m}$ A h 以下と小さく、アルカリ乾電池における放電電流 $50\,\mathrm{m}$ A 時の放電容量も $1000\,\mathrm{m}$ A h 程度と小さくなっている。

[0032]

以上から、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲にあっても、亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が0.1より小さい場合、および亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が2より大きい場合は、放電特性が悪化することがわかる。

[0033]

以上の結果から、亜鉛または亜鉛合金粉末の比表面積が0.01~10m²/gの粉末であるとともに、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が0.1~2の範囲である空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池は、放電特性に優れる。

$[0\ 0\ 3\ 4\]$

さらに、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01\sim10$ m $^2/g$ の範囲にあって、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が $0.2\sim0.7$ の範囲である空気電

池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池は、さらに高い放電容量を示し、特に放電特性に優れることがわかる。

[0035]

また、負極に用いる亜鉛または亜鉛合金に添加されるAl,Bi,In,Caの各元素を用いた電池は、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Sn,Pbも添加効果がある。亜鉛への添加量としては、20ppm~5000ppm範囲であれば効果的にガス発生を防げ、50ppm~1000ppm範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

[0036]

≪実施例2≫

表3に、表1に示した亜鉛または亜鉛合金粉末の比表面積が $0.01\sim10\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の粉末を用い、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が $0.1\sim2$ の範囲において、負極合剤全体に対する水酸化リチウム量の異なる空気電池およびアルカリ乾電池を作製し、それぞれ放電電流 $160\,\mathrm{m}$ A時および1 A時におけるP (%)値と、放電電流 $3\,\mathrm{m}$ A時および $50\,\mathrm{m}$ A時における電池容量(m Ah)を測定し、その結果を示した。負極合剤全体に対する水酸化リチウム量が、 $0.15\,\mathrm{w}$ t %より少ない場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流 $160\,\mathrm{m}$ A時および1 A時におけるP 値がともに70%台にとどまり、負極合剤に対する水酸化リチウム量が、 $0.9\,\mathrm{w}$ t %より多い場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流 $3\,\mathrm{m}$ A時および $50\,\mathrm{m}$ A時における放電容量が、それぞれ $800\,\mathrm{m}$ Ah以下および $2200\,\mathrm{m}$ Ah以下となった。

[0037]

以上より、負極合剤全体に対する水酸化リチウム量が、 $0.15\sim0.9$ の範囲においてでは、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流160mA時および 1A時における P 値が、85%以上と良好であり、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流 3mA時および 50mA時における放電容量が、それぞれ 90mA的以上および 250mA的以上と良好であることがわかった。

[0038]

また、負極に用いる亜鉛または亜鉛合金に添加されるA1, Bi, In, Caの各元素を用いた電池は、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Sn, Pbも添加効果がある。亜鉛への添加量としては、 $50ppm\sim500ppm$ 範囲であれば効果的にガス発生を防げ、 $20ppm\sim1000ppm$ 範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

【産業上の利用可能性】

[0039]

本発明は、負極活物質として亜鉛または亜鉛合金を用いる空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池に適用されるものである。

【図面の簡単な説明】

[0040]

【図1】本発明の空気電池の縦断面図

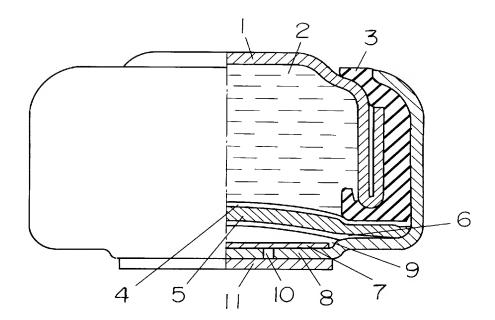
【図2】本発明の円筒形アルカリ乾電池の縦断面図

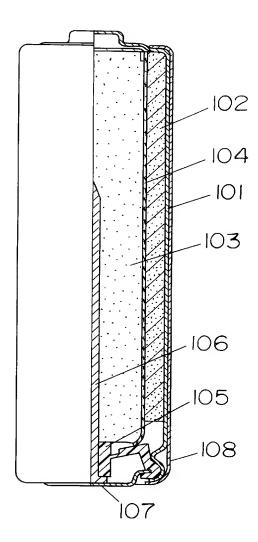
【符号の説明】

[0041]

- 1 負極ケース
- 2 負極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 空気極

- 6 撥水膜
- 7 空気拡散紙
- 8 正極ケース
- 9 空気拡散室
- 10 空気孔
- 11 シール紙
- 101 電池ケース
- 102 正極合剤
- 103 ゲル状負極
- 104 セパレータ
- 105 ガスケット
- 106 負極集電子
- 107 底板
- 108 外装ラベル





【書類名】要約書

【要約】

【課題】放電時には亜鉛負極表面に亜鉛の酸化物や水酸化物ができ、これが負極での電子 伝導性を低下させて負極の放電特性が低下する。本発明は負極の電子伝導性が低下するこ とを防止して電池の放電特性、とくに効率放電特性を向上させる。

【解決手段】亜鉛または亜鉛合金の活物質粉末を含む合材を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備之、前記活物質粉末は粒子間が焼結あるいは亜鉛以外の金属で結合されたアルカリ電池。とくに活物質粒子間を結合する金属は錫であることが好ましい。

【選択図】図1

0000828 新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社